

23. Пахомов П. М., Цобкалло Е. С., Корсуков В. Е., Новак И. И. Конформационная структура полиэтилена, закристаллизованного при повышенном давлении.— Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 2, с. 120.
24. Tonelli A. E. Polyethylene and Polytetrafluoroethylene Crystals: Chain Folding, Entropy of Fusion and Lamellar Thickness.— Polymer, 1976, v. 17, № 9, p. 695.

Калининский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
11.VIII.1980

УДК 541.64:542.954

## ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ГИДРИРОВАННОГО ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА

Котон М. М., Лайус Л. А., Глухов Н. А.,  
Щербакова Л. М., Сазанов Ю. Н., Лучко Р. Г.

С целью более глубокого изучения особенностей строения пиромеллитового диангидрида (ПМДА), связанных с наличием в молекуле жесткого бензольного кольца и влияния его на свойства полипиромеллитимидов было проведено непосредственное гидрирование ПМДА. Получен его аналог, не содержащий двойных связей, т. е. диангидрид циклогексантетракарбоновой кислоты (ДЦК). Изомерный состав полученных продуктов гидрирования не определяли. На основе диангидрида ПМДА и его гидрированного аналога ДЦК в одинаковых условиях были синтезированы полииимида с различными диаминами двухстадийным методом.

Настоящая работа посвящена как сравнительному изучению свойств полученных полииимидов в виде пленок, так и изучению способности к прессованию полииимидов на основе ДЦК.

Водный раствор натриевой соли пиромеллитовой кислоты гидрировали водородом в присутствии Ni-Ренея при температуре 200° и давлении 10–13 МПа в течение 3–4 ч. Полученный раствор отделяли от катализатора, и натриевую соль циклогексантетракарбоновой кислоты переводили в кислоту подкислением раствора до pH 1–2 и выпариванием досуха. Полученную кристаллическую массу для выделения диангидрида циклогексантетракарбоновой кислоты подвергали возгонке при температуре 230–240° и остаточном давлении 0,1–0,6 Па. Полученный диангидрид имел т. пл. 248–250°.

Найдено, %: С 53,68, 53,70; Н 3,60, 3,56. Вычислено, %: С 53,57; Н 3,57.

Получение полiamидокислот (ПАК) проводили обычным путем в амидных растворителях при концентрации мономеров не выше 20 вес. %. К раствору диамина в амидном растворителе добавляли при перемешивании эквивалентное количество диангидрида. После образования однородного прозрачного раствора полiamидокислоты его выдерживали от 24 до 48 ч при 0°, при этом характеристическая вязкость раствора увеличивалась от 0,5 до 1–1,5 дL/г.

Пленки ПАК формировали из растворов методом полива на стеклянной подложке. Имидизацию ПАК в ПИ проводили в режиме ступенчатого подъема температуры (по 25° через каждые 0,5 ч) до 300°.

Следует отметить, что пленки на основе ДЦК, полученные из растворов в ДМАА и ДМФ, почти бесцветные, а в случае N-метилпирролидона — слегка желтоватые.

Свойства пленок на основе ПМДА и ДЦК представлены в таблице.

Замена в диангидриде бензольного кольца на циклогексановое, заметно понижает температуру размягчения полииимидов. Кроме того пленки полииимидов на основе ДЦК растворимы в амидных растворителях и в м-крезоле. В этом отношении они подобны другим циклоалифатическим полииимидам [1].

Раствор пленки полииимида на основе ДЦК и 4,4'-диаминодифенилового эфира в N-метилпирролидоне при 20° имеет значение  $[\eta]=0,56$  дL/г. После

формования пленка сохраняет растворимость, и ее раствор в N-метилпирролидоне имеет значение  $[\eta] = 0,65$  дL/g.

Однако пленки на основе ДЦК после повторного формирования по прочности и эластичности заметно уступают образцам, приготовленным непосредственно из растворов полиамиокислот (таблица, образец 2), имея прочность 47 МПа и удлинение при разрыве 6%.

Свойства пленок полиимидов на основе ПМДА и ДЦК

Поли- мер, №		R	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$T^*$ размягч	$T_H^*$	$T_{5\%}^*$	$T_{10\%}^*$
						по данным ТГА		
1		$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}n$	140	38	315	300	400	440
2		$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}-m\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}-n$	112	40	255	240	470	500
3		$m\text{-C}_6\text{H}_4$	173	9	295	270	360	420
4		$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}n$	149	9	320	280	410	460
5		$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}n$	150	40	370	420	510	540
6		$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}-m\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}n$	79	4	428	430	500	530
7		$m\text{-C}_6\text{H}_4$	80	6	420	420	530	560
8		$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}n$	124	48	360	390	460	500

Примечание.  $T_H^*$  — температура начала,  $T_{5\%}^*$  — температура 5%-ной, а  $T_{10\%}^*$  — 10%-ной потери веса.

Известно [2], что ароматические полипиромеллитимиды плохо размягчаются и трудно поддаются прессованию. Их термомеханические кривые не имеют крутого участка в высокотемпературной области: приращение деформации происходит медленно.

Типичная термомеханическая кривая полипиромеллитимида представлена на рис. 1 (кривая 1). Полиимиды же на основе ДЦК, напротив, раз-

Рис. 1. Термомеханические кривые полиимидов на основе диангидрида циклогексанететракарбоновой кислоты и некоторых полипиромеллитимидов. Здесь и на рис. 2 цифры у кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

Рис. 2. Изменение прочности (a) и удлинения при разрыве (б) полиимидных пленок в процессе теплового старения на воздухе при 400°.  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  измерены при 20°

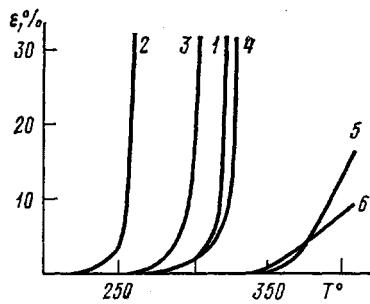


Рис. 1

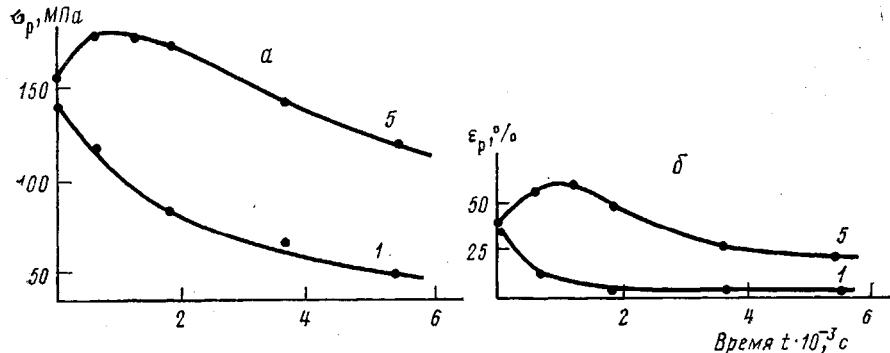


Рис. 2

мягчаются в узком температурном интервале (кривые 2–5). Такое качество положительно отражается на способности этой группы полиимидов перерабатываться: их можно прессовать при умеренных температурах и давлениях. Полученные пластики по уровню деформационно-прочностных характеристик несколько превосходят пластики на основе полиимидов 1,2,3,4-мезо-бутанитетракарбоновой и 1-*цис*, 2-*цис*, 3-*цис*, 4-*цис*-цикlopентантетракарбоновой кислот [3] и аналогичны пластикам на основе ароматических полиимидов [2]. Способность к прессованию и повышенная эластичность, по-видимому, обусловлены неплоской структурой диангидридного фрагмента полимерной цепочки, что придает ей дополнительную гибкость и растворимость. Введение групп  $-\text{CH}_2-$  в структуру амидного фрагмента понижает, однако, термическую стабильность полимера. Об этом свидетельствуют данные ТГА, приведенные в таблице, а также изменение деформационно-прочностных показателей в ходе теплового старения при 400° (рис. 2).

Авторы выражают благодарность Б. А. Болотову за помощь в проведении экспериментов по гидрированию пиromеллитового диангидрида.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Воложин А. И., Прокопчук Н. Р., Крутъко Э. Т., Коржавин Л. Н., Бронников С. В. Синтез и исследование свойств растворимых циклоалифатических полиимидов.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1885.
2. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968, с. 128, 169.
3. Кудрявцев В. В., Рудаков А. П., Котон М. М., Молдовский Б. Л., Баталин О. Е., Рубинштейн Э. И. Пластичные массы на основе полиаримидов 1,2,3,4-мезо-бутан- и 1,2,3,4-*цис,цис,цис,цис*-цикlopентантетракарбоновых кислот.— Ж. прикл. химии, 1968, т. 41, № 8, с. 1825.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15.VIII.1980

УДК 541.64:542.952

## РАДИКАЛЬНАЯ ТРЕХМЕРНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛСУЛЬФИДА

Царик Л. Я., Эдельштейн О. А., Турчанинова Л. П.,  
Амосова С. В.

В последнее время внимание исследователей привлекает дивинилсульфид (ДВС) как спивающий дивинильный сомономер [1, 2], использование которого позволяет получать спицкие полимеры, выгодно отличающиеся своими специфическими свойствами от известных спицких сополимеров дивинилбензола. Однако в цитированных работах детально не изучали процесс образования трехмерной структуры сополимеров ДВС. Цель данной работы — исследование сополимеризации ДВС с метилметакрилатом (ММА), стиролом, акрилонитрилом (АН) путем золь-гель-анализа продуктов сополимеризации, полученных в масле и растворах, и изучение состава и свойств полученных сополимеров.

ММА и стирол после удаления ингибитора и перегонки в вакууме очищали формополимеризацией для удаления следов перекисей и ингибиторов, после чего дегазировали и перемораживали в ампулы при давлении 0,1 Па. АН, инициатор ДАК и растворители (бензол, ацетон, диоксан, изоамиловый спирт (ИАС), нонан, гептан, толуол) очищали по известным методикам [3]. ДВС очищали многократной перегонкой (т. кип. 83° при 96·10<sup>3</sup> Па). По данным хроматографического анализа, содержание мономеров составляло не менее 99,99%.

Реакционную ампулу с инициатором (1 вес. %) дегазировали, конденсировали в нее предварительно дегазированные ДВС и один из моновинильных сомономеров. Ампулу отпаявали и термостатировали при 60±0,1° в течение 48–50 ч. Полученные